

# (19) 대한민국특허청 (KR) (12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup>  
C09D 7/00  
C09D 143/04

(11) 공개번호 특2002 - 0020599  
(43) 공개일자 2002년03월15일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0053864  
(22) 출원일자 2000년09월09일

(71) 출원인 건설화학공업(주)  
황성호  
경기도 군포시 당정동 284  
(72) 발명자 이봉우  
서울시구로구구로동440보광아파트8동207호  
한재철  
경기도수원시팔달구영통동973 - 3한신아파트815동402호

심사청구 : 있음

## (54) 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물

### 요약

본 발명은 변성콜로이드실리카화합물을 함유하는 자외선 경화형 실리콘코팅제에 관한것으로서 투명플라스틱인 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리카보네이트, 아크릴니트릴부타디엔 - 스티렌등의 성형품에 피복할 경우 부착성, 내약품성, 내후성 및 내열성등이 향상되며 저장안정성이 우수한 실리콘올리고머합성 및 그의 코팅제 제조에 관한 것이다.

이중결합을 갖는 실리콘커플링제와 유성콜로이드실리카를 중량비로 1:2 ~ 1:10으로 하고 이들의 합에 대하여 물의 양을 2 ~ 8중량비로 가수분해시켜 합성한 2개이상의 아크릴레이트를 갖는 실리콘올리고머를 합성하여 이 올리고머가 2 ~ 40%, 아크릴레이트올리고머 10~30%, 아크릴레이트모노머 20 ~ 40%, 접착향상제 2 ~ 5%, 자외선흡수제 3~5%, 레벨링제 2~3% ,산화안정제 1~2% 및 광개시제 2 ~ 7%, 공반응성광개시제 2~5%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

### [대 표 표]

#### 표 1.

색인어  
하드코팅제, 플라스틱코팅제, 실리콘피복제

명세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내마모성, 내약품성 및 내후성이 요구되는 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리카보네이트, 아크릴니트릴부타디엔-스틸렌등과 같은 피도체에 피복할 경우 기질표면에 하드보호피막을 형성하여 내마모성, 내후성, 내열성등이 우수한 코팅제 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 최근에 경량이면서 유리보다 내충격성이 강하고 가공성이 유리한 플라스틱은 산업 전반에 걸쳐 널리 응용되고 있다. 아크릴레이트로 합성된 플라스틱은 화장품케이스, 자동차헤드램프, 핸드폰, 전화기, 건축자재, 항공기, 광학용으로 사용되고 있다. 반면에 투명플라스틱은 표면경도, 내약품성이 낮아 유리보다 표면의 손상이 쉽고 내후성, 내용제성 및 내약품성이 떨어져 이런 단점을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

이와같은 기능성 코팅제로서 유기계에는 멜라민, 아크릴 및 우레탄계가 주종을 이루고 있으며 무기계로는 실리코계가 많은 비중을 차지하고 있다. 최근들어 유기 - 무기 복합체가 새로이 개발되고 있는 중이다. 예를들면 투명플라스틱의 내마모성을 증진시키기 위해 가수분해성실란을 단독 또는 공가수분해시켜 고온 하드코팅제로 처음 미국특허 제 2404357에 기술하고 있다. 그후 미국특허 제 3429,846, 4173490, 4229228, 440745, 4408009호 에서는 플라스틱에 내마모성 피막을 형성시킴을 서술하고 있다. 이와 같은 코팅제는 내마모성은 뛰어나지만 수축시 도막이 Crack을 유발하는 단점을 가지고 있다. 그후 콜로이드실리카와 알킬실란을 공가수분해시켜 가소성, 내후성 및 내마모성이 우수한 코팅제를 미국특허 제 4177315, 4299746, 4413088, 4525426, 4863520, 4914143등에 보고된바 있다. 하지만 이와 같은 열경화형실리콘 하드코팅제는 코팅액자체의 저장안정성, 경화성 및 생산성이 떨어지는 물성을 갖고 있다. 이런 단점을 극복하기위해 미국특허 제 4348462에 보면 유기아크릴코팅제의 특성과 열경화형실리콘코팅제의 특성을 동시에 갖는 자외선경화형실리콘코팅제를 메타아크릴실릴 또는 아크릴실릴관능기를 갖는 콜로이드실리카를 기초로 하여 제조한바 있다. 이와같은 코팅제는 초미세한 콜로이드실리카의 말단의 표면에 아크릴관능기를 갖는 실란과 산 또는 염기촉매하에서 가수분해하여 제조되며 이것은 유기메트릭스에 무기필러가 결합하여 형성된다. 이런 필러는 확실히 표면강도, 내마모성, 내열성등을 증가시키며 유기메트릭스를 강화 시킨다. 최근에 관능성콜로이드실리카를 기초로한 내마모성 코팅제는 미국특허 5227240, 5318850, 5468789등에 보고된바 있다. 그러나 상기보고된 실리코올리고머 합성은 물을 분산매로한 콜로이드실리카를 사용했기 때문에 가수분해, 축합속도가 너무빨라 점도조절이 어렵다. 자외선코팅에서 실리콘의 사용은 Wetting, Slip성과 같은 계면특성과 물리적인 특성인 경도의 증가라 할수 있다. 그 이유는 실리콘과 유기고분자가 상호 작용하여 알콕시관능기를 갖는 유기 - 실리콘복합체가 되며 그 자체가 커플링이나 축합에 의해 가교밀도가 아주 높은 필름을 형성하기 때문이다. 따라서 이러한 가교밀도를 적절히 조절하여 대조적인 물성인 유연성과 내마모성을 조합한 여러 가지용도의 코팅제를 제조할수 있다. 이와같은 코팅제의 대표적 물리적인 특성은 경화동안 낮은 수축, 탄성체의 적당한 모듈러스, 고유연성 및 적절한 팽창계수가 있어서 이들의 물성은 유기와 무기사이의 물리적인 특성차이를 연결해주는 중요한 역할을 한다. 이와같이 Rigid한 관능기, 극성기를 갖는 골격의 유용성은 내마모성 코팅제에서 이상적인 특성을 나타내고 있다. 이처럼 코팅제는 원료에 따라 본질적인 내마모성이 결정되나 동일한 코팅액 이라 하더라도 코팅제의 원료이외의 두께, 경화세기, 경화시간, 피도체의 강도 및 코팅층과 피도체의 접착력이 중요하다. 상기된 광경화형실리콘 코팅제는 열경화형과 같이 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 구조를 함유하고 있어 도막의 내마모성이 뛰어나지만 물을 분산매로한 관능성콜로이드실리카이기 때문에 내수성, 보존안정성에 많은 문제점을 갖고 있다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기결점을 극복한 새로운 자외선경화형 실리코코팅제의 조성물을 개발하기 위해 여러 가지 합성방법으로 실리코올리고머를 합성하여 그의 조성을 포함한 코팅제를 제조한 결과 내마모성, 내열성, 내후성 및 저장안정성이 뛰어난 특성을 갖는 코팅제를 조제하였다. 따라서 그의 조성물을 제공하고자 한다.

## 발명의 구성 및 작용

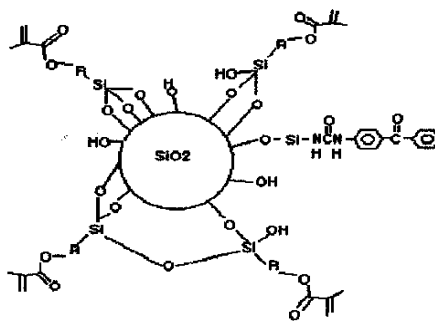
상기 목적을 달성하기 위하여 자외선 실리코코팅제 제조방법은 1단계에서 변성콜로이드실리카 합성은 상기 기재된 물을 분산매로 하는 콜로이드를 사용하는코팅제 조성물과는 달리 유성콜로이드 실리카용액을 아크릴관능기를 갖는 실란 커플링제와 8.0 : 1 - 1 : 8.0 의 중량비로 조정한 다음 이화합물의 합에 물의 함량을 100 : 2 - 100 : 10의 중량비로 첨가하여 아크릴관능성 콜로이드실리카졸을 합성한 다음 콜로이드실리카안정제 및 1,6 - 헥산디올아크릴레이트모노머를 첨가하여 안정화 시킨다. 2단계에서는 1단계에서 얻어진 관능성콜로이드실리카졸을 5 - 8%, 2관능성 아크릴모노머인, 1,4 - 부탄디올아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜아크릴레이트, 네오펜틸글리콜아크릴레이트, 1,6 - 헥산디올아크릴레이트등으로 사용되고 3관능성 아크릴모노머로는 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 트라이소프로필렌글리콜아크릴레이트, 프리메탈올프로판 - 트리메타아크릴레이트, 트리메틸올 프로판트리에폭시트리 - 아크릴레이트, 다관능 아크릴레이트로는 펜타아릴트리올테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리트올펜타아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트등으로 제조된 혼합물 50 ~ 80%, 3단계에서 반응성 올리고머로는 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트등을 전체 코팅제함량중 10 - 50% 중량%를 함유한다.

광중합개시제는 아세토페논계, 벤조일에테르, 벤질케톤계, 키톤계, 벤조페논계 등이 1 - 6중량%로 사용 할수 있다. 기타 내마모성 코팅제와 피도체의 접착력을 증가시키기 위하여 접착형상제로 PH - 2, HS - 100등이 2 - 3% 로 제조하여 자외선경화형 실리코코팅제를 제조 하였다.

상기 무기결합제인 콜로이드상실리카는 고형분이 10 - 40%이고, pH가 2.5 - 3.5, 입자크기 10 - 20nm, 점도가 1 - 20cps이고 용매가 메탄올, 이소프로판인 산성콜로이드 실리카를 사용할 수 있다. 비교 예로 사용한 수성콜로이드상실리카는 고형분이 30 - 40%이고, pH가 2.5 - 3.0, 입자크기 20nm, 점도가 10 - 20cps, Na<sub>2</sub>O 0.04인 산성 콜로이드실리카를 사용하였다. 물분산 콜로이드실리카는 다량의 수분이 조성물에 포함되어 있어 가수분해 축합반응이 빨리 일어나 분자량조절이 어렵고 저장 안정성이 나쁜 문제점을 안고 있다. 또한 다량의 물은 도포액의 내수성, 내오염성, 내후성등에 물성을 저하시킬수 있다.

광경화가 가능한 유기관능기를 갖는 실란으로는  $\gamma$  - 메타아크릴록시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴록시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴록시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴록시프로필메틸다이소프로톡시실란, 아크릴록시프로필트리메톡시실란, 아크릴록시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴록시카비톨트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐부틸렌트리에톡시실란, 비닐트리( $\beta$  - 메톡시, 에톡시)실란등을 사용할수 있는데 비닐관능기의 경우 광경화에 의한 경화속도가 너무 빨라 가교밀도가 떨어지고 저장시 안정성에 악영향을 끼치므로 일반적으로 아크릴레이트를 갖는 아크릴록시프로필알콕시실란을 사용하는 것이 유리하다.

본 발명에서 합성된 변성유기관능기를 갖는 콜로이드실리카를 유기아크릴 모노머인 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트로 희석시킨 다음 콜로이드실리카 용매인 메탄올을 유기모노머로 대체시켜 안정화된 콜로이드상실리코아크릴레이트 올리고머를 합성하여 사용하였다.(그림 - 1)



상기한바와 같이 반응성 올리고머는 지방족우레탄, 아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리에테르등이 있으나 투명플라스틱의 내마모성을 증가시키는데는 특히 우레탄아크릴레이트가 우세하였다.

광개시제는 투명플라스틱코팅제로 응용함에 있어서는 무황변형인 1173, 184 등을 일반적으로 사용할 수 있다.

특히 본발명에서는 공반응성 개시제를 4 - 아미노벤조페논과 3 - 이소시아노프로필트리에톡시실란을 테트라히드로퓨란 용매 하에서 합성하여 사용하였다. 이와 같은 반응은 콜로이드실리카 입자표면의 히드록시그룹과 아크릴톡시알콕시실란과 축합반응하여 다관능성 콜로이드실리카가 형성되며 또한 공반응성 개시제 말단의 트리알콕시그룹이 미 반응된 관능성콜로이드의 하이드록시관능기와 축합반응하여 그림 - 1에서 나타난바와 같이 환형실리카에 여러개의 아크릴실리레이트와  $\text{NHCO-Si}$  관능기를 동시에 갖는 구조를 형성한다. 이와 같이 콜로이드실리카 말단에 일부 bulk한 페녹시그룹을 도입함으로써 입체장애로 인한 자체 축합반응을 지연시켜 저장안정성을 극대화 할수 있었다.

기타 첨가제로서 하드코팅에 내후성을 증진하기 위한 자외선 흡수제는 Hals계통(Hindered Amine Light Stabilizer) 티뉴빈292, 티뉴빈400, 티뉴빈1130을 사용할 수 있다. 또한 표면슬립성 및 윤활제로는폴리디메틸실록산과 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드로 합성된변성 디메틸폴리실록산 공중합체의 일종인 Byk - 300, Byk - 301, Byk - 305 및 Byk - 307을 사용할 수 있다. 그외 산화방지제, 증점제, 계면활성제등을 첨가할 수 있다.

기본수지 분산액을 제조한 다음 광경화, 공 - 광경화촉매 및 기타 첨가제를 첨가하여 조성물이 균일화 되도록 혼합한 후 콜로이드실리카 안정제 A를 0.3 - 07%가하여 저장안정성이 기존 제품보다 우수한 플라스틱 코팅제를 얻을 수 있었다.

플라스틱의 코팅 전 세정은 도막의 접착성, 외관물성 및 내후성에도 중요한 영향을 미치므로 표면에 있는 이형제, 오일, 먼지등을 제거 해야만 한다. 먼저 증류수로 5% 알카리 세정액을 만들어 세척한 다음 다시 증류수로 닦아 세척한 다음 먼지가 붙지 않도록 정전기건으로 정전기를 제거하여 사용하였다.

코팅법은 플루오루, 딥, 스프레이코팅등으로 도장을 할수 있으나 사출물의 형상, 크기, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다.

본 발명에서는 플라스틱(렉산 9034)위에 딥코팅 하여 도막이 얻어지면 상온에서 수초동안 예비건조한 다음 이 피막판을 150와트 싱글수은램프(M05 - L312)로 5m/min속도로 30초동안 2회 경화시켜 부착력이 좋은 도막을 얻었다.

본 발명의 코팅 두께는 8 - 12  $\mu\text{m}$ 일 경우 가장 물성이 우수하였다. 이하 본 발명의 실시 예를 들어 설명하는데 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다. 또한 하기 제조 예의 코팅제의 물성 측정은 다음과 같은 방법을 선택하였다.

#### ① 내마모성

a) 테이바 테스트(ASTM - 1044) 및 ASTM D - 1003에 의해 코팅제의 흐름치를 ( $\angle\text{H}\%$ ) 나타내었다. 코팅된 플라스틱위에 CS 10F/100g을 500회 돌려 마모된 시편을 Haze gard plus(ByK gardner Co.)으로 관찰하여 Haze값을 측정하였다.

#### ② 내찰상성

Steel wool test는 제품을 코팅한후 도막의 성능을 가장 빨리 시험할수 있는 방법으로 코팅된 플라스틱을 #0000등급의 steel wool로서 2 psi의 압력으로 10회 왕복한 후 표면의 상태를 육안으로 측정하였다.

#### ③ 내후성

Q - Panekl의 촉진내후성 시험기(QUV)를 이용하여 섭시 50℃ 조건에서 3/3nm 파장을 방출하는 UV - B 램프를 사용하여 200시간동안 방치한 후 도막상태 변화를 관찰하였다.

#### ④ 내수성

60℃온도에서 7일 방치후 도막상태 변화 및 부착성 시험을 하였다.

#### ⑤ 부착성

a) 가교된 도막에 크로스커트 테스트방법 (ASTM - D3359)을 동일한 1mm간격의 평행선을 11번 그어 이 평행선에 수직으로 교차하는 동일간격의 평행선 11번을 그어서 100개의 정방형을 만들고 그위에 접착 테이프 (3M - 730)를 균일하게 눌러 부착00 떼어낸다. 접착력 평가는 다음과 같이 표시하였다. S/100(S=떨어지지 않은 갯수)

##### < 실시 예1>

4구플라스크에 103.2g의 유성콜로이드실리카(M.A - ST 30% SiO<sub>2</sub>)를 넣고 PH 변환제로 아세트산 0.3g 첨가하여 20분 동안 교반한 다음 메타아크릴록시프로필트리메톡시실란(MPTMS Witco System Co) 22.6g을 첨가하여 10분동안 잘 혼합한 후 25℃에서 증류수 2.52g 일정한 속도로 1시간에 적가하고 추가로 1시간 교반하여 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제 하이드로퀴논 0.01g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 37.7g 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 40℃ 물접시하에서 감압회전증발기를 사용하여

용매인 메탄올을 제거하여 유기모노머에 희석된 아크릴관능기를 갖는 실리콘올리고머를 합성 하였다.

##### < 실시 예2 - 실시 예4>

실시예1과 동일한 조건하에서 자외선경화형 실리콘올리고머를 합성하되 증류수의 량을 5.03g, 7.55g, 10.06g으로 하여 반응시킨 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 합성하였다.

##### < 실시 예5>

4구플라스크에 202.7g의 유성콜로이드실리카(M.A - ST 30% SiO<sub>2</sub>)를 넣고 pH환제로 아세트산 0.42g를 가하여 20분 동안 교반하여 pH를 조정하고 메타아크릴프로필트리알콕시실란 22.2g 첨가하여 잘 혼합한 다음 상온에서 증류수 4.50g 일정한속도로 1 시간동안 적하하고 추가로 1시간더 교반하여 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제 하이드로퀴논 0.02g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 67.40g을 넣어 희석 시켰다. 이화합물을 40℃ 물접시하에서 회전 감압증발기를 사용하여 메탄올을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

##### < 실시 예6 - 실시 예8>

실시 예5와 동일한 방법으로 자외선경화형 실리콘올리고머를 합성하되 증류수의 량을 9.0g, 13.5g, 18.0g를 사용한 것을 제외하고는 실시 예5와 동일하게 합성하였다.

##### < 실시 예9>

4구플라스크에 297.2g의 유성콜로이드실리카(M.A - ST 30% SiO<sub>2</sub>)를 넣고 pH변환제로 아세트산 2.42g를 첨가하여 20분동안 교반한 후 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란 21.7g 첨가하여 10분동안 교반, 상온에서 증류수 6.38g 첨가하였다. 추가로 1시간 더 교반하여 반응온도를 65℃로 승온시켜 2시간 유지 반응시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제 하이드로퀴논 0.03g 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 95.6g 넣어 희석시켰다. 이 화합물을 40℃ 물접시하에서 회전 감압증발기를 사용하여 메탄올을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

##### < 실시 예10 - 실시 예12>

실시 예10과 동일한 방법으로 자외선경화형실리콘 올리고머를 합성하되 증류수의 량을 12.7g, 19.1g, 25.5g으로 하여 반응시킨 것을 제외하고는 실시 예9와 동일하다.

#### < 실시 예13>

4구플라스크에 389.g의 유성콜로이드실리카(M.A - ST 30% SiO<sub>2</sub>)를 넣고 pH변환제로 아세트산 0.56g를 첨가하여 pH를 조정한 다음 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란 21.3g를 첨가하여 10분동안 교반한 후 상온에서 증류수 8.2g를 일정한 속도로 적가한후 1시간더 교반 하였다. 추가로 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제인 하이드로퀴논 0.04g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 123.0g를 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 40℃ 물접시하에서 회전감압증발기를 사용하여 메탄올을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

#### < 실시 예14 - 실시 예16>

실시 예13과 동일한 조건하에서 자외선 경화형 실리콘올리고머를 합성하되 증류수의 량을 16.4g, 24.6g, 32.2g으로 하여 반응 시킨 것을 제외하고는 실시예14와 동일하게 합성하였다.

#### < 비교 예1>

4구플라스크에 88.9g의 수성콜로이드실리카(Nalco 1034A 34% SiO<sub>2</sub>), 543.7g 이소프로필알코올을 넣고 20분 동안 교반한 다음 물 증탕하에서 22.1g의 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란을 일정한 속도로 서서히 첨가하여 1시간동안 교반한 후 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제인 메틸하이드로퀴논 0.04g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 45.3g를 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 60℃ 물접시하에서 회전감압증발기를 사용하여 이소프로필알코올 - 물의 공비혼합물을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

#### < 비교 예2>

4구플라스크에 105.3g의 수성콜로이드실리카(Nalco 1034A 34% SiO<sub>2</sub>), 536.8g 이소프로필알코올을 넣고 20분 동안 교반한 다음 물 증탕하에서 13.1g의 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란을 일정한 속도로 서서히 첨가하여 1시간동안 교반한 후 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제인 메틸하이드로퀴논 0.04g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 44.7g를 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 60℃ 물접시하에서 회전감압증발기를 사용하여 이소프로필알코올 - 물의 공비혼합물을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

#### < 비교 예3>

4구플라스크에 112.2g의 수성콜로이드실리카(Nalco 1034A 34% SiO<sub>2</sub>), 533.9g 이소프로필알코올을 넣고 20분 동안 교반한 다음 물 증탕하에서 9.3g의 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란을 일정한 속도로 서서히 첨가하여 1시간동안 교반한 후 반응온도를 65℃로 승온하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제인 메틸하이드로퀴논 0.04g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 44.5g를 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 60℃ 물접시하에서 회전감압증발기를 사용하여 이소프로필알코올 - 물의 공비혼합물을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

#### < 비교 예4>

4구플라스크에 116.0g의 수성콜로이드실리카(Nalco 1034A 34% SiO<sub>2</sub>), 532.4g 이소프로필알코올을 넣고 20분 동안 교반한 다음 물 증탕하에서 7.2g의 메타아크릴록시프로필트리알콕시실란을 일정한 속도로 서서히 첨가하여 1시간동안 교반한 후 반응온도를 65℃로 승온 하여 2시간 유지반응 시킨 다음 상온으로 냉각시켜 중합억제제인 메틸하이드로퀴논 0.04g과 1,6 - 헥산디올디아크릴레이트 44.3g를 넣어 희석 시켰다. 이 화합물을 60℃ 물접시하에서 회전감압증발기를 사용하여 이소프로필알코올 - 물의 공비혼합물을 제거하여 아크릴관능성실리콘 올리고머를 얻었다.

< 코팅제 제조 >

상기 실시예 1~실시예16, 비교예1~예4에서 합성한 관능성 콜로이드실리카올리고머를 아래표 1,2,3,4,5에서와 같이 자외선코팅제 조성물로 조제하여 폴리카보네이트(렉산 9034)에 도막두께 10 $\mu$ m가 되도록 덤코팅하여 Eye Graphics Co.의 램프 M015 - L312 수은램프가 설치된 ECS - 151u 경화기를 사용하여 147mj/cm<sup>2</sup> 조건에서 경화시켰다.

<표 1>

		제조 예1				제조 예2				제조 예3				제조 예4			
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4
조성분	관능성실리카올리고머	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45
	기본수지 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	광경화촉매	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	기타 첨가제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
물성	내수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	6.2	7.0	6.5	6.4	6.4	7.5	7.0	7.2	6.0	6.5	6.4	7.0	7.5	8.0	8.7	9.0
	내찰상성 (#0000)	△	○	△	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△	○	○	○
	부착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	내마모성 (Haze%)	35.9	20.4	16.1	17.2	27.8	25.3	23.8	22.7	20.0	17.8	16.2	15.9	38.1	27.1	24.9	23.1
	안정성 (보존개월)	6	6	2	1	3	3	2	2	1	1	1	1	6	6	2	2

\* 상온에서 2주간적으로 점도를 측정하여 2-3배 점도증가나 젤이 될 때를 측정함.

<표2>

		제조 예5				제조 예6				제조 예7				제조 예8			
		5-1	5-2	5-3	5-4	6-1	6-2	6-3	6-4	7-1	7-2	7-3	7-4	8-1	8-2	8-3	8-4
조성분	관능성실리카올리고머	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45
	기본수지 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	광경화촉매	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	기타 첨가제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
물성	내수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	4.8	5.0	4.9	5.3	4.9	4.7	4.3	4.5	4.5	4.9	5.0	5.2	3.8	4.2	4.7	3.5
	내찰상성 (#0000)	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	○	○	△	○	△	△
	부착성	70/100	80/100	100/100	100/100	90/100	40/100	100/100	80/100	90/100	90/100	100/100	100/100	90/100	100/100	100/100	80/100
	내마모성 (Haze%)	28.2	26.7	17.1	14.3	26.5	20.2	29.1	20.6	20.3	22.1	19.4	18.3	19.4	22.3	16.8	13.0
	안정성 (보존개월)	2	2	6	2	6	6	6	6	3	6	6	3	6	2	6	6

<표 3>

		제조 예9				제조 예10				제조 예11				제조 예12			
		9-1	9-2	9-3	9-4	10-1	10-2	10-3	10-4	11-1	11-2	11-3	11-4	12-1	12-2	12-3	12-4
조 성 분	관능성실리 콘올리코미	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45
	기본수지 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	광경화촉매	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	기타 첨가제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
물 성	내수성	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호
	내후성	3.8	3.5	3.0	3.2	3.6	3.5	3.2	3.0	3.0	3.6	3.2	3.1	3.1	2.9	3.0	3.2
	내광상성 (#0000)	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○
	부착성	70/ 100	80/ 100	100/ 100	100/ 100	90/ 100	40/ 100	100/ 100	80/ 100	90/ 100	90/ 100	100/ 100	100/ 100	90/ 100	100/ 100	00/ 100	80/ 100
	내마모성 (Haze%)	21.0	17.5	14.1	12.3	29.6	19.5	15.1	10.6	23.7	22.9	14.7	13.9	22.0	18.1	16.3	13.0
	안정성 (보존개월)	6	6	6	6	6	6	3	6	6	6	6	6	6	6	2	2

<표 4>

		제조 예13				제조 예14				제조 예15				제조 예16			
		13-1	13-2	13-3	13-4	14-1	14-2	14-3	14-4	15-1	15-2	15-3	15-4	16-1	16-2	16-3	16-4
조 성 분	관능성실리 콘올리코미	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45
	기본수지 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	광경화촉매	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	기타 첨가제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
물 성	내수성	양 호	양 호	양 호	양 호	불 량	양 호	양 호	양 호	불 량	불 량	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	불 량
	내후성	8.7	8.9	9.5	9.2	9.7	9.5	8.9	9.0	9.5	9.4	9.0	8.9	9.7	9.5	9.0	10.0
	내광상성 (#0000)	○	○	△	○	○	○	△	○	△	○	○	○	△	△	○	△
	부착성	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
	내마모성 (Haze%)	21.0	17.5	15.1	12.2	23.4	18.0	14.9	16.2	30.9	32.7	21.3	13.9	17.9	23.8	15.3	13.9
	안정성 (보존개월)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	3	1	1	6	6	6	3



<표 5>

		비교 예1				비교 예2				비교 예3				비교 예4			
		1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4
조 성 물	관능성실리 콘올리고머	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45	30	35	40	45
	기본수지 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	광경화촉매	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	기타 첨가제	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
물 성	내수성	양 호	양 호	양 호	양 호	불 량	양 호	양 호	양 호	불 량	불 량	양 호	양 호	양 호	양 호	양 호	불 량
	내후성	12.5	11.2	12.0	12.1	10.5	11.7	12.5	12.1	13.1	12.7	12.0	12.5	12.8	12.7	12.0	13.2
	내찰상성 (#0000)	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	○	○	△	△	○	△
	부착성	80/ 100	90/ 100	90/ 100	90/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	90/ 100	80/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
	내마모성 (Haze%)	38.1	40.5	40.9	39.0	36.5	38.3	38.0	37.0	35.7	36.0	36.4	37.2	34.2	35.8	34.0	35.1
	안정성 (보존개월)	2	2	2	1	2	1	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1

## 발명의 효과

이상에서 설명한바와 같이 본 발명은 자외선경화가 가능한 유기관능기를 갖는 아크릴레이트실란과 유성콜로이드실리카를 물로 반응시켜 합성한 관능성콜로이드실리카를 중합억제제인 메틸하이드로퀴논, 갈비녹실오일등으로 안정화시킨 실리콘 올리고머를 함유하는 도료조성물을 폴리카보네이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 아크릴니트릴 - 스티렌등에 적용할 경우 내후성, 내마모성, 상용성 및 내수성등이 우수한 물성을 발휘하여 플라스틱의 응용폭을 옥내에서 옥외로 극대화할 수 있으며, 전기.전자.광학재료 및 자동차부품등에 사용할 수 있는 고기능성 첨단재료를 재창출할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

유성콜로이드실리카에 대하여 아크릴관능성기를 갖는 실란화합물을 8:1~1:8의 중량비로 조정하고 이 화합물에 대해 물의 함량을 100:2~8의 중량비로 하여 관능성 콜로이드실리카올리고머를 제조하여 이 올리고머를 30~40%함유하고 반응성올리고머 10~30%, 반응성모노머 20~40%, 광개시제 3~7%, 산화안정제 2%, 자외선흡수제 3~5%로 이루어짐을 특징으로 하는 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물

### 청구항 2.

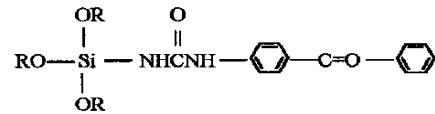
변성콜로이드실리카의 실란으로 사용되는 실란으로  $\gamma$  - 메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴옥시프로필메틸디소프로톡시실란, 아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$  - 메타아크릴옥시카비톨트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란중에서 선택하여 변형시킨 관능성콜로이드실리카를 포함함을 특징으로 하는 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물

## 청구항 3.

상기 유성콜로이드실리카는 pH 3~5, 고형분 20~30% 입자크기 10~30nm인 산성콜로이드실리카를 사용하는 것을 특징으로 하는 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물

## 청구항 4.

하기 화학식으로된 공광개시제를 합성하여 이를 포함함을 특징으로 하는 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물



상기식에서 R은 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 와 같다.

## 청구항 5.

반응성올리고머는 폴리에테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트 등과 관능성콜로이드실리카를 포함함을 특징으로 하는 자외선경화형 실리콘코팅제 조성물